

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-125311

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月28日

B 29 C 33/02

8415-4F

33/40

8415-4F

35/02

8415-4F

// B 29 D 30/00

B 29 K 21:00

105:24

B 29 L 30:00

4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ゴム製品の成型加硫方法

⑯ 特 願 昭61-271734

⑰ 出 願 昭61(1986)11月17日

⑱ 発 明 者 橋 本 隆 次 東京都小平市小川東町3-1-1

⑲ 発 明 者 小 島 孝 彦 東京都小平市小川東町3-1-1

⑳ 発 明 者 富 田 誠 介 東京都小平市小川東町3-1-1

㉑ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 久米 英一 外1名

明 細 書

る。

1. 発明の名称

〔従来の技術〕

ゴム製品の成型加硫方法

2. 特許請求の範囲

(1) 加硫用ブラダーを用いてゴム製品を成型加硫するに当り、用いられる加硫用ブラダーが、

(A) 有機ゴム、(B) ポリオルガノシロキサン及び(C) 有機ゴムを分子中にSi-H基を含有するシリコーン化合物で変性したシリコーン変性有機ゴムを主成分としてなるゴム組成物より形成してなるものであることを特徴とするゴム製品の成型加硫方法。

(2) 有機ゴムは主鎖にイソプチレン連鎖を有するものである特許請求の範囲第1項記載のゴム製品の成型加硫方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はゴム製品の成型加硫方法に係り、特にタイヤ等の成型加硫に適する、改良された加硫用ブラダーを用いるゴム製品の成型加硫方法に関する。

従来、ニューマチックゴム車両用タイヤは、成型プレスにより未成型のタイヤを成型し、硬化させて製造されており、該成型プレス中では、未成型のタイヤは内部流体膨張性ブラダーにより金型表面に対して外方にプレスされる。この方法により、未成型タイヤは、タイヤのトレッドパターンおよび側壁の構造を決定する外部金型表面に対応して成型加硫される。

このようなタイヤのゴム製品の成型加硫に用いられる加硫用ブラダーの組成物としては、従来、有機ゴム、特にブチルゴムが用いられてきた。しかしながら有機ゴムよりなる加硫用ブラダーはタイヤ内面との離型性が悪く、タイヤ取り外しの際に、ブラダーが曲がる傾向があり、金型でのタイヤの成型が不良となる。また、ブラダーの表面が摩耗され粗面となり、ブラダー表面が、タイヤ硬化後およびタイヤ硬化サイクルのブラダーの収縮過程でタイヤの内面に粘着する可能性がでてく

る。更に、気泡がブラダーとタイヤ表面との間に閉じ込められ、熱移動が不十分となり、タイヤ加硫欠陥を助長することになる。

このようなことから従来の加硫用ブラダーにおいては、タイヤ内面との潤滑性を良好なものとするための、シリコンエマルジョン等からなる離型剤が必要とされていた。しかしながら、タイヤ内面に離型剤を塗布することは、製造工程の面から工数の増加、中間在庫の増大等の不利な点があるばかりでなく、この離型剤がタイヤ成型加硫時において悪影響を及ぼし、不良品発生の原因となる場合がしばしばあった。

このような問題を解決する方法として、加硫用ブラダーの有機ゴム表面をシリコンにより改質する方法が試みられており、メチル水素シラン、又はジメチル水素シランを用いるもの(特開昭57-111394)やヒドロキシシランを用いるもの(特開昭57-111393、特開昭57-119992)が提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

性有機ゴムを主成分としてなるゴム組成物より形成してなるものであることを特徴とするゴム製品の成型加硫方法を要旨とするものである。

本発明者らはシリコンゴムと有機ゴムとの分離に起因する未加硫のシリコンゴム及び有機ゴム混合ゴムの不安定性の改善という観点から、即ち従来複雑形状に成型するのに十分な相溶性を有していなかった有機ゴムとシリコンゴムをブラダー形状に成型するのに十分な程度に相溶させる事を主眼に加硫用ブラダーの素材ゴムとして実用的な加硫ゴム組成物について鋭意検討を重ねた結果、有機ゴムを分子中にSi-H基を含有するシリコン化合物で変性したシリコン変性有機ゴムを相溶化剤として用いたシリコンゴムと有機ゴムとの混合物によるゴム組成物により形成された加硫用ブラダーは、離型性、耐熱水性、耐久性及び成型加工作業性が共に極めて優れていることを見出し、本発明を完成させた。

以下に本発明につき詳細に説明する。

本発明で用いられる加硫用ブラダーを形成する

しかしながら、上記従来のシリコンによる有機ゴムの表面改質方法では、ブラダー表面とタイヤ内部との離型剤は改良され、離型剤を用いる事なくタイヤを成型加硫できる反面、ブラダー表面の耐久性が極端に悪くなり、実用的ではないという問題点を有していた。このため、機械的強度、耐熱性、耐熱水性等の物理的性質に優れかつ離型性に優れた実用性の高い加硫用ブラダーの出現が切望されていた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は上記実情に鑑み、加硫用ブラダーの耐熱水性、耐久性等を改善すると共に、加硫用ブラダーの成型加工作業性を改善し、また得られる製品の品質安定性及び製造作業性を向上させることができるゴム製品の成型加硫方法を提供すべくなされたものであり、加硫用ブラダーを用いてゴム製品を成型加硫するに当り、用いられる加硫用ブラダーが、(A)有機ゴム、(B)ポリオルガノシロキサン及び(C)有機ゴムを分子中にSi-H基を含有するシリコン化合物で変性したシリコン変

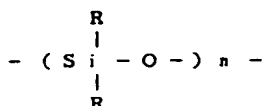
性有機ゴムとを含む。

(A)有機ゴムとしては、天然ゴム、イソブレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、エチレン-αオレフィン系ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)、その他、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム、エビクロルヒドリンゴム、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレートゴム等が挙げられる。これらのうち、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリルゴム、EPDMが好ましく、特に、ブチルゴムが好ましい。

(A)有機ゴムは、ポリオルガノシロキサンとの均一分散性、混練作業性等の面から、そのムーニー粘度が20~150の範囲、好ましくは30~100の範囲、とりわけ40~80の範囲のものが好適である。このような粘度の有機ゴムを用

いることにより、安定した品質及び特性を有するゴム組成物を得ることができる。有機ゴムのムーニー粘度が上記範囲外であると、混練作業性、分散性が悪くなり、品質、特徴を維持することが困難になる。

また、(B) ポリオルガノシロキサンは、一般式



(式中 R、R' は炭化水素置換基、n は 3 以上の整数を示す。R、R' は同じであっても良く、異なっても良い。)

で、表されるポリオルガノシロキサンで、そのケイ素原子に結合した 1 個の有機基 R、R' としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基のようなアルキル基；2-フェニルエチル基、2-フェ

ニルプロピル基のようなアラルキル基；フェニル基、トリル基、キシレニル基、1-ブチルフェニル基のようなアリール基；およびクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、トリクロロフェニル基、テトラクロロフェニル基、メトキシフェニル基のような置換炭化水素基が例示され；さらに少なくとも 1 個の C=C 脂肪族 2 重結合をもつ架橋性置換基として、ビニル基、アリル基、4-ペンテニル基、4-ヘキセニル基のようなアルケニル基；エチリデンノルボルニル基、メチレンノルボルニル基のようなアルキリデンノルボルニル基；シクロオクテニル基のようなシクロアルケニル基；ジシクロペンテニル基などが例示されるが、これらに限定されるものではない。これらの有機基のうち、合成のし易さ及びポリオルガノシロキサンとしての耐熱性、耐候性、離型性等の諸特性を具備させるために、好ましくは 60 モル%以上、さらに好ましくは 90 モル%以上はメチル基が用いられる。

(B) ポリオルガノシロキサンの重合度、即ち、前記一般式の n は、50 以上、好ましくは 2000 以上、更に好ましくは 5000 以上であることが好適である。重合度が 50 未満であると、カーボンブラックにより補強され難く、しかも混練時の作用性が悪くなる。

本発明で用いられる (B) ポリオルガノシロキサンは実質的に直鎖状であることが好ましいが、部分的に分岐や網状構造を有していても良い。

本発明においては、加硫用ブラダーを形成するゴム組成物に十分な物性を得るために、ポリオルガノシロキサンは、架橋ないし有機ゴムと共架橋させて、網目構造を形成させるのが好ましい。勿論、本発明においては架橋ないし共架橋しない場合でも、十分な効果は得られる。

架橋ないし共架橋を行なう場合には、ポリオルガノシロキサンの置換基 R、R' は、0.02~20 モル%、好ましくは 0.03~10 モル%、特に好ましくは 0.05~5 モル%の範囲で、少なくとも 1 つ以上の C=C 脂肪族 2 重結合を有する構造のもの

であることが必要であるが、特に有機パーオキシド以外の架橋剤を用いる場合には、上述の架橋性置換基が、シロキサンの珪素原子から少なくとも 1 個の炭素原子を介して C=C 脂肪族 2 重結合を有するようなものであることが好ましい。また、架橋性置換基は 5 個以上の炭素原子を有するものであることが好ましい。

また、(C) 成分であるシリコーン変性有機ゴムは、有機ゴムすなわち C=C 2 重結合を主鎖、側鎖もしくは末端に有する炭化水素系の重合体に分子中に Si-H 基を含有するシリコーン化合物のヒドロシリル化反応により変性されたものである。

前記シリコーン変性有機ゴムに用いられる基材となる有機ゴムとしては天然ゴム、イソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム等のジエン系ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) 等のエチレン-αオレフィン系ゴム、その他、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム、末端 C=C 2 重結合ポリイソブチ

レン等が挙げられる。

これらのうち、本発明に用いられる有機ゴムは、(A)成分である有機ゴムと同じもしくは類似した主鎖構造を持つものが好ましく、特に、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム末端C=C2重結合ポリイソブチレン等主鎖にイソブチレン連鎖を有する重合体を用いるのが特に望ましい。

また、有機ゴムを変性するのに用いられるシリコン化合物、また、有機ゴムを変性するのに用いられるシリコン化合物としては、Si-H基を含有する物質であれば限定されるものではないが、直鎖状、分岐状、または環状のポリオルガノハイドロジェンシロキサンが好ましい。Si-H結合の存在するシロキサン単位は、該ポリシロキサンの末端基、中間基、分岐基のいずれでもさしつかえない。

ポリオルガノハイドロジェンシロキサンのケイ素原子に結合した1個の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基のような

が困難となる場合がある。さらに前記シリコン化合物中のSi-H基を含むセグメントの比率 $[\frac{m}{m+n} \times 100]$ は50%以下が好ましく、特に20%以下が好ましい。Si-H基比率が高すぎると反応中のゲル化を起こしてしまい実質的に相溶化性能がなくなってしまう場合がある。

また(C)成分であるシリコン変性有機ゴムにおける有機ゴム/シリコン化合物比率は各セグメント単位比率 $[(A/A+B) \times 100]$ が0.1~60%の範囲が好ましく、特に0.5~30%の範囲が好ましい。

ここで、A及びBは次の式から算出される。

$$A = N \times (m + n)$$

N: 反応する変性シリコン化合物の数

m: Si-H結合を含有するセグメントの数

n: Si-H結合を含有しないセグメントの数

$$B = M \times p$$

M: 反応する有機ゴムの数

p: 有機ゴムのセグメント数

である。

アルキル基: 2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基のようなアラルキル基; フェニル基のようなアリール基; およびクロロメチル基、クロロフェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基のようなハロゲン化炭化水素基などが例示されるが、得られる可撓性物品に耐熱性、離型性等の諸特性を付与するために、90モル%以上がメチル基であることが好ましい。

また、Si-H基を含有するシリコン化合物としては、このほかに上述の有機基と水素原子がケイ素原子にそれぞれ結合したポリシルメチレンや、ポリシルエチレン・シロキサン共重合体などが挙げられる。

また、このシリコン化合物の重量平均重合度は、10~5000の範囲が好ましく、更には50~3000の範囲、特に90~1000の範囲が好ましい。変性シリコン化合物の重量平均重合度が10以下だと相溶化剤としての性能が極端に乏しくなる場合があり、5000を越えると合成しにくいというえに実質的に有機ゴムとの反応

各セグメント単位比率 $[(A/A+B) \times 100]$ が0.1%以下でも60%以上では相溶性能が実質上発揮されない場合がある。

このシリコン変性有機ゴムは前記の有機ゴム基材に変性シリコン化合物をヒドロシリル化反応により変性して得られる。

また上記ヒドロシリル化反応の遂行段階において遷移金属錯体の触媒を必要とする。

遷移金属錯体触媒としては、既に有機合成化学協会誌、第28巻p919(1970)に報告されているように、白金、ロジウム、コバルト、パラジウムおよびニッケル等から選ばれた四族遷移金属錯体化合物が有効に使用されるが、特に塩化白金酸、白金金属、白金つき活性炭、塩化白金および白金オレフィン錯体の如き白金系の触媒がすぐれている。このヒドロシリル化反応は30℃~150℃の範囲の任意の温度にて達成されるが60℃~120℃の範囲で行うのが副反応をおされる意味からもより好ましい。反応は通常6時間以内で達成されるが有機ゴムの分子量が大きくなるにつれて

反応時間は伸ばす必要がある。溶剤は使用しなくてもよいが、使用する場合にエーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類およびハロゲン化炭化水素類のような不活性溶剤が適当である。

本発明に係る加硫用ブラダーを形成するゴム組成物は以上のような(A)有機ゴム、(B)シリコンゴム、(C)シリコン変性有機ゴムを主成分としこれらに加硫剤、補強剤、加工助剤等を加えたのち加熱硬化して得られる。

本発明に係る加硫用ブラダーを形成するゴム組成物は、(A)有機ゴムと(B)ポリオルガノシロキサン及び(C)シリコン変性有機ゴムを含み、その組成比(重量比)が(A) / [(B) + (C)] = 40 / 60 ~ 95 / 5の範囲が好ましく、更に、(A) / [(B) + (C)] = 50 / 50 ~ 85 / 15の範囲が好ましい。特に加硫用ブラダーに耐熱水性が要求される場合には(A) / [(B) + (C)] = 65 / 45 ~ 95 / 5であることが望ましい。この場合[(B) + (C)]が60%以上であると、十分な物性が得られず、また[(B) + (C)]が5%以下であると、

十分な離型性が得られない。

本発明において、架橋もしくは共架橋反応に用いられる加硫剤としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,4-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1,1-ビス(4-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、1,1-ビス(4-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール、2,2-ビス(4-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス(4-ブチルパーオキシ)パラレート、2,2-ビス(4-ブチルパーオキシ)ブタン、4-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、p-メタンヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノール-2,5-ジヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジ-4-ブチルパーオキシド、4-ブチルクミルパーオキシ

ド、 α , α' -ビス(4-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(4-ブチルパーオキシ)ヘキサノール、2,5-ジメチル-2,5-ジ(4-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3,3,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、スクニクアンドパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、m-トリオイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネート、4-ブチルパーオキシアセテート、4-ブチルパーオキシイソブチ

レート、4-ブチルパーオキシジバレート、4-ブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、4-ブチルパーオキシ-2-エチルオクタノエート、4-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、4-ブチルパーオキシラウレート、4-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-4-ブチルパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサノール、4-ブチルパーオキシマレイン酸、4-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクタノエート、4-ヘキシルパーオキシジバレート、4-ブチルパーオキシネオヘキサノエート、4-ヘキシルクパーオキシネオヘキサノエート、アセチルシクロスルホニルパーオキシド、4-ブチルパーオキシアリルカーボネート等が例示される有機パーオキシド、硫黄、硫黄類似化合物、ジベンタメチレンチウラムテトラスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド等のチ

ウラム化合物、2-(4-モルホリノージチオ)ベンゾチアゾール等のチアゾール化合物、4,4'-ジチオジモルホリン、N,N'-4-チオビス(ヘキサヒドロ-2H-アゼピノン-2)、アルキルフェノールジスルフィド、高分子多硫化物等で例示される硫黄供与体、p-キノンオキシム、p',p'-ジベンゾイルキノンオキシム、ポリニトロソベンゼン、N-(2-メチル-2-ニトロプロピル)-4-ニトロソアニリン等で例示されるオキシム及びニトロソ化合物、アルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、熱反応性フェノール樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド縮合物、トリアジン・ホルムアルデヒド縮合物、ハロゲン化アルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂等で例示される樹脂加硫剤、ジチオール化合物、ポリアミン類、ポリオール金属酸化物等、その他、アルキルフェノール樹脂系、キノイド系の広範囲の架橋剤が挙げられるが、これらの中でも特に樹脂系もしくはイオウ供与系の架橋剤が好ましい。

本発明に係る加硫用ブラダーを形成するゴム組

ある。

本発明に係るゴム組成物には、必要に応じて、その他の充填剤を配合することができる。これらの充填剤としては、煙霧質シリカ、沈殿シリカ、シリカエアロゾル、粉碎石英、重質炭酸カルシウム、軽質炭カル、白亜、胡粉、マグネシウム含有特殊炭カル、白堊華、炭酸マグネシウム、マグネサイト、カオリナイト、ティッツカイト、ナクラナイト、ハロイサイト、加水ハロイサイト、アロフェン、パイロフィライト、タルク、モンモリロナイト、バイデライロ、ヘクトライト、サポナイト、ノントロナイト、セリナイト、イライト、白雲母、金雲母、黒雲母、アメサイト、シャモサイト、クロンステダイト、ハードクレイ、ソフトクレイ、カオリンクレイ、焼成クレイ、珪藻土、ジブサイト、バイヤライト、ペーマイト、ジアスポア、ヤーアルミナ、ユーアルミナ、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、ベントナイト、シラス、亜鉛華、炭酸亜鉛、酸化亜鉛、活性白土、水酸化アルミニウム(ハイジライト)、酸化チタ

成物に補強用カーボンブラックを用いる場合には、カーボンブラックとして、電子顕微鏡により測定された平均粒子径が1000以下、特に600以下であるものが好ましい。カーボンブラックの平均粒子径が1000を超えると、十分な補強効果が得られない場合がある。平均粒子径が1000以下のカーボンブラックとしては、SRF GPF HMF ACEF FF FEF HAF ISAF SAF EPC MPC HPC CC GERMAN CF SCF XCF アセチレンブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。

また、カーボンブラックの配合量は、有機ゴムとポリオルガノシロキサンとの総量100重量部に対し、2~200重量部、好ましくは5~100重量部、更に好ましくは10~70重量部とするのが好適である。有機ゴム及びポリオルガノシロキサンの総量100重量部に対するカーボンブラックの量が、2重量部未満であっても、200重量部を超える量であっても、好ましい物性のゴム組成物が得られ難く、また200重量部を超えると、著しく加工作業性が悪くなる場合が

シ、フェライト、アスベスト、ガラス粉末、珪酸アルミニウム、ベンガラ、ハイドロタルサイト、水酸化マグネシウム、活性亜鉛華、炭化珪素、窒化珪素、チタン酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機化合物及びフェノール樹脂、クマロン樹脂、スチレン樹脂、高スチレンスチレン-ブタジエン共重合体、ナイロン、アラミッド樹脂等の有機化合物の粉体、短繊維等が例示される。また、これらの充填剤の表面を有機珪素化合物、ポリオルガノシロキサン等で処理して疎水化したものも使用し得る。また、その他公知の耐熱性向上剤、難燃剤、熱伝導付与剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、加工助剤等を配合しても良い。

本発明のゴム製品の成型加硫方法は、(A)有機ゴム、(B)ポリオルガノシロキサン、(C)シリコーン変性有機ゴム、カーボンブラック、及び、その他の添加剤を加硫剤により硬化・成型して形成された加硫用ブラダーを内装した成型機に、被成型物を装填し、加熱加圧するものであ

り、その他、製造条件は通常採用されている条件で良い。

【作用】

本発明による(A)有機ゴム、(B)シリコンゴム、(C)シリコン変性有機ゴムを主成分としたゴム組成により形成された加硫用ブラダーは、離型性に優れ、かつ機械的強度、耐熱性、耐熱水性、耐久性等の物理的性質にも、単純な有機ゴム、シリコンゴム混合物よりなるものに比べて極めて優れる。これは、本発明に係る、シリコン変性有機ゴムが有機ゴムとシリコンゴム双方に強い親和性を示しいわゆる相溶化剤として働くために、従来の有機ゴム-ポリオルガノシロキサンゴム組成物にない安定性を得ることができることによる。

従って、このような加硫用ブラダーを用いる本発明の方法によれば、成型不良品の発生率が著しく低減され、効率良くゴム製品の成型加硫を行なうことができる。

【実施例1】

たのち真空乾燥する事にシリコン変性ブチルゴムを製造した。

【製造例2】

製造例1と同様の操作に基づき重量平均分子量6万、不飽和度0.5%のブチルゴムのクロロホルム溶液500重量部、重合度50、SiH比率10%、置換基がすべてメチル基の変性シリコンオイル80重量部及び白金・エチレン錯体0.005重量部にて、シリコン変性ブチルゴムを製造した。

【実施例1、2、比較例1、2】

第1表に示した配合及び物性のゴム組成物を用いて加硫用ブラダーを成型加工し、これを用いて常法に従ってタイヤを加硫し、ブラダーの性能を評価した。

第1表より、本発明の方法によれば、極めて効率良くタイヤの製造を行なえることが認められる。

【効果】

以上詳述した通り、本発明のゴム製品の成型加

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、各例の説明に先立ち、本発明に使用したシリコン変性有機ゴム及びその製造例を説明する。

【製造例1】

重量平均分子量50万、不飽和度2.0%のブチルゴムの20wt%クロロホルム溶液500重量部を窒素置換した耐圧硝子製反応容器にとる。続いて窒素雰囲気下で、このブチルゴムのクロロホルム溶液に重合度150、Si-H基比率10%の直鎖状ポリメチルハイドロジェンシロキサン80重量部及び白金・エチレン錯体0.005重量部を加えクロロホルム環境条件、4時間攪拌下反応させる。反応終了後反応溶液を大過剰のメタノール溶液中に添加し固化させることにより粗製のシリコン変性ブチルゴムを得た。この粗製のシリコン変性ブチルゴムを再度クロロホルムに溶解したのちメタノールで再沈殿する操作を2回繰り返す。

硫方法は、シリコン変性有機ゴムを相溶化剤として用いることを特徴とした有機ゴム/ポリオルガノシロキサンの混合ゴム組成物にて形成された加硫用ブラダーを用いるものである。

しかして、この加硫用ブラダーは離型性に優れ、かつ機械的強度、耐熱性、耐熱水性、耐久性等の物理的性質にも極めて優れる。

従って、本発明の方法によれば、

- ① 離型剤を用いることなくゴム製品の成型加硫が可能である。
 - ② このため成型不良品が殆ど発生せず、歩留まりが顕著に向上される。
 - ③ 加硫用ブラダーの寿命が長い。
- 等の効果が奏され、低コストで効率良くゴム製品の成型加硫を実施することができる。

第 1 表

		実 1	施 例 2	比 較 例 1	比 較 例 2
配 合	ブチルゴム ※ 1	5 4	5 4	6 0	1 0 0
	ポリオルガノシロキサン ※ 2	3 6	3 6	4 0	0
	シリコーン変性有機ゴム	1 0 ※ 3	1 0 ※ 4	—	—
	カーボンブラック ※ 5	4 0	4 0	4 0	4 0
	酸化亜鉛	5	5	5	5
	ステアリン酸	3	3	3	3
	樹脂 ※ 6	7	7	7	7
	アロマオイル ※ 7	5	5	5	5
物 性	初期物性				
	引張強度 (kg/cm ²) ※ 8	1 0 7 . 6	1 0 1 . 3	8 6 . 0	1 3 2 . 5
	破断時伸び (%) ※ 8	8 7 0	8 9 0	5 6 0	8 1 0
	硬度 ※ 9	5 1	5 0	4 9	5 2
	耐熱水性 ※ 10				
	引張強度変化率	- 9	- 1 1	- 4 2	- 8
	破断時伸び変化率	- 1 1	- 1 3	- 4 1	- 9
	耐熱性 ※ 11				
ブラダーとしての性能	離型性 ※ 12	○	○	○	×
	耐久性 ※ 13	○	○	×	—

なお、第 1 表中、※ 1 ~ ※ 1 3 は次の通りである。

※ 1 : 日本合成ゴム (株) 製 IIR288

※ 2 : 重合度 8000、ケイ素原子に結合した有機基の 0 . 1 モル % がビニル基で残余がメチル基であるポリジオルガノシロキサン

※ 3 : 製造例 1 で得たシリコーン変性ブチルゴム

※ 4 : 製造例 2 で得たシリコーン変性ブチルゴム

※ 5 : SAF 東海カーボン (株) 製 シースト S
(平均粒径約 150)

※ 6 : 住友化学工業 (株) 製 タッキロール 250 I

※ 7 : 富士興産 (株) 製

アロマックス 1000

※ 8 : 引張速度 300 mm/min (DIN 3 号)

※ 9 : JIS A (JIS K 8301)

※ 10 : オートクレーブにより 180℃ で 15 時間熱水処理し、※ 8 と同一の条件で測定して求めた変化率 (%)

※ 11 : オープン中、160℃ で 96 時間加熱後、※ 8 と同一の条件で測定して求めた変化率 (%)

※ 12 : 離型剤なしにタイヤを成型加硫できるか否か

※ 13 : 比較例 2 との耐比
比較例 2 よりも同等もしくは耐久性が良好な場合は ○ 不良な場合は ×

特 許 出 願 人 株式会社 プリヂストン

代理人 弁理士 久 米 英 一

代理人 弁理士 鈴 木 悦 郎